

Japanese Patent Laid-open No. 2002-46243

[Claim 2]

The waterproof sheet according to claim 1, wherein the hydrophilic agent is a silicon oxide hydrophilic agent.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-046243

(43)Date of publication of application : 12.02.2002

(51)Int.Cl.

B32B 27/40

B60J 11/00

E04H 15/54

(21)Application number : 2000-233095

(71)Applicant : SUMITOMO 3M LTD

(22)Date of filing : 01.08.2000

(72)Inventor : SATO FUMIHIKO

(54) SHEET AGAINST RAIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sheet against rain comprising a sheetlike base material having a protective layer not damaging flexibility on its surface and having excellent antistaining properties against both of a hydrophilic pollutant and an oleophilic pollutant.

SOLUTION: In the sheet against rain constituted by including a flexible sheetlike base material and the protective layer arranged on the surface of the base material and used as a protective cover for a vehicle or a tent sheet, the protective layer is obtained by curing a curable resin composition containing polyol, an isocyanate curing agent and a hydrophilizing agent and the water contact angle of the surface thereof is 35-65° and the thickness thereof is 0.2-60 μm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-46243

(P2002-46243A)

(43)公開日 平成14年2月12日(2002.2.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマ1-ト*(参考)
B 3 2 B 27/40		B 3 2 B 27/40	2 E 1 4 1
B 6 0 J 11/00		B 6 0 J 11/00	M 4 F 1 0 0
E 0 4 H 15/54		E 0 4 H 15/54	

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-233095(P2000-233095)

(22)出願日 平成12年8月1日(2000.8.1)

(71)出願人 000183255

住友スリーエム株式会社

東京都世田谷区玉川台2丁目33番1号

(72)発明者 佐藤 文彦

神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友

スリーエム株式会社内

(74)代理人 100062144

弁理士 青山 稔 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 雨よけ用シート

(57)【要約】

【課題】 可撓性を損なわない保護層を表面に備えるシート状基材からなり、親水性汚染物質及び親油性汚染物質の両方に対して、すぐれた耐汚染性を有する雨よけ用シートを提供する。

【解決手段】 可撓性のシート状基材と、上記基材の表面に配置された保護層とを含んでなり、乗り物用保護カバーまたはテント用シートとして使用される雨よけ用シートにおいて、前記保護層が、ポリオール、イソシアネート硬化剤および親水化剤を含有する硬化性樹脂組成物を硬化して得られ、表面の水接触角35～65度および厚さ0.2～60μmを有することを特徴とする、雨よけ用シート。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 可撓性のシート状基材と、上記基材の表面に配置された保護層とを含んでなり、乗り物用保護カバーまたはテント用シートとして使用される雨よけ用シートにおいて、

前記保護層が、ポリオール、イソシアネート硬化剤および親水化剤を含有する硬化性樹脂組成物を硬化して得られ、表面の水接触角 35～65 度および厚さ 0.2～60 μm を有することを特徴とする、雨よけ用シート。

【請求項 2】 前記親水化剤が、ケイ素酸化物系の親水化剤である、請求項 1 の雨よけ用シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、人や物が風雨にさらされない様にするために使用される、雨よけ用シートの改良に関する。本発明は特に、シートの可撓性を損なわずにシート表面の耐汚染性が改善された保護層を有し、乗り物用保護カバーまたはテント用シートとして使用するのに適した雨よけ用シートに関する。

【0002】

【従来の技術】自動車用保護カバーの様な、屋外で使用される一般的な乗り物用保護カバー等の雨よけ用シートには、通常シート状の基材のみからなるものと、その表面の耐汚染性を向上させるために表面に保護層を配置するものとがある。保護層としては、一般的にフッ素系共重合体を含む塗膜が使用されている。フッ素系共重合体を含む保護層は、その表面の水接触角が比較的高く（通常 70 度以上）、屋外に存在し、風や雨に含まれる汚染物質に対して以下のような性質を示すものと考えられる。

(i) 親水性汚染物質（雨だれ汚れ、ほこり、砂塵等）：表面で水をはじくため、水滴はころがり落ちやすいが、反面、表面に残った水滴の乾燥跡に汚染物質が付着し、点状の汚れを形成する。さらに、表面の親水性が低いと、一度付着したこの様な汚染物質が、雨等の自然洗浄作用では除去され難い。

(ii) 親油性汚染物質（廃棄ガス、煤煙等）：フッ素系の保護層表面は比較的親油性が高いので、親油性汚染物質は付着しやすい。

【0003】フッ素系樹脂を用いることなく耐汚染性のできる保護層も検討されており、例えば親水化剤（または親水性付与剤とも呼ばれる。）を含有する塗膜を用いることも提案されている。

【0004】特開平 11-267585 号公報には、不揮発分比で (A) 樹脂成分 30～90 重量%、(B) 硬化剤成分 10～70 重量%、(C) 親水化剤 1～50 重量% からなるクリアーコート塗料から形成された塗膜が開示されている。ここで用いている親水化剤 (C) としては、オルガノシリケート、オルガノシリケート縮合物、無機酸化物ゾル（酸化アルミニウムゾル、酸化ケイ

素ゾル、酸化ジルコニウムゾル、酸化アンチモンゾル等）が開示されている。このクリアーコート塗料は、自動車ボディー、交通標識等の被塗布物に、改善された耐汚染性、汚染除去性、耐候性、耐薬品性、耐湿性、塗装外観性を付与することができる。同様の耐汚染性塗料は、特開平 9-302257 号公報にも開示されている。しかしながら、このような塗料を、雨よけ用シートの様な可撓性基材の保護層として用いることは検討されていない。

【0005】また、米国特許第 5,820,978 号公報には、水を薄く広げる層（water-spreading layer）を表面保護層として備えた物品において、その水を薄く広げる層は、金属酸化膜を表面に有する酸化ケイ素化合物を含有する物品が開示されている。金属酸化膜の金属は、好適には、アルミニウム、ガリウム、ゲルマニウム、錫、インジウム、ヒ素、アンチモンおよびバナジウムからなるグループから選ばれる。

【0006】

【発明が解決する課題】ところで、フッ素系共重合体はそれ自体比較的硬く、その結果それを含む塗膜は、一般に可撓性を欠いていた。したがって、可撓性が要求される乗り物用保護カバーやテント用シートの基材表面に配置する保護層としては適さなかった。特に、自動車用保護カバーやテント用シートは、折りたたんだり、曲げたりして使用されるので、シート状基材の可撓性を損なう様なものは、保護層として適さなかった。

【0007】また、前掲の親水化剤を含有する塗膜の中にも、シート状基材の可撓性損なう場合と、損なわない場合とがあり、前掲の文献の記載からは、可撓性損なわない様にするための改良点が明確ではなかった。また、親水性汚染物質及び親油性汚染物質の両方に対して、すぐれた耐汚染性を有する様にするための改良点についても明確ではなかった。

【0008】したがって、本発明の目的は、可撓性を損なわない保護層を表面に備えるシート状基材からなり、親水性汚染物質及び親油性汚染物質の両方に対して、すぐれた耐汚染性を有する雨よけ用シートを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、上記課題を解決するために、可撓性のシート状基材と、上記基材の表面に配置された保護層とを含んでなり、乗り物用保護カバーまたはテント用シートとして使用される雨よけ用シートにおいて、前記保護層が、ポリオール、イソシアネート硬化剤および親水化剤を含有する硬化性樹脂組成物を硬化して得られ、表面の水接触角 35～65 度および厚さ 0.2～60 μm を有することを特徴とする、雨よけ用シートを提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】（保護層）本発明のシート状基材

の保護層は、ポリオール、イソシアネート硬化剤および親水化剤を含有する硬化性樹脂組成物を硬化して得られる。マトリックスは、ポリオールとイソシアネート硬化剤との反応により形成された、硬化樹脂（硬化ポリウレタン）である。また、保護層の厚さは、0.2～60 μm の範囲である。

【0011】硬化ポリウレタンは、シート状基材全体の可撓性を低下させずに保護層全体の強度を高めることができる。保護層の強度が低下すると、保護層の耐久性が低下し、耐汚染性が低下する。硬化ポリウレタンをマトリックス成分として含む保護層は、シート状基材全体の可撓性を低下させないので、乗り物用保護カバーまたはテント用シートとして、折りたたんだり、曲げたりして使用可能な程度の可撓性を雨よけ用シートに与えることができる。

【0012】また、保護層の厚みが薄すぎると、保護層と基材の密着性や、保護層の強度が低下するおそれがある。たとえば、0.1 μm の厚さの保護層は、擦れや引っかきにより損傷し、使用中に基材表面が露出してしまふ。反対に保護層が厚すぎると、シート状基材全体の可撓性や伸びが低下し、保護カバーやテント用シートとしての使用が困難になる。たとえば、70 μm の厚さの保護層を有する雨よけ用シートでは、折りたたんだり曲げたりすることが困難になる。

【0013】上記の様な観点から、保護層の厚みは、好適には0.5～30 μm、特に好適には1～20 μm である。

【0014】一方、保護層表面の水接触角は、35～65度である。水接触角が65度を超えると保護層表面の親水性が低下し、付着した親水性汚染物質が自然洗浄作用で除去され難くなり、また、親油性汚染物質に対する耐汚染性も低下する。たとえば、水接触角が70度の場合、屋外に4ヶ月間放置すると、簡単には除去できない汚れが付着する。反対に水接触角が35度未満であると、保護層の樹脂の硬さにもよるが、親水性汚染物質が付着しやすくなる。この様な場合、親水性汚染物質は、雨等の自然洗浄作用で除去されるが、洗浄されるまではシート表面に付着した汚れとして外観を損なう。たとえば、水接触角が33度の場合、水接触角が35度以上の場合に比べて、洗浄（自然洗浄も含む。）されない時には、汚れが目立ちやすい。

【0015】上記の様な観点から、保護層表面の水接触角は、好適には40～64度、特に好適には45～63度の範囲である。なお、水接触角の初期値が上記範囲にあるのに加えて、サンシャインウェザオメーター（WOM）での1,000時間テスト後の水接触角も上記範囲であるのが好適である。

【0016】親水化剤は、ケイ素酸化物系に限らずすぐれた耐汚染性を保護層に与える。しかしながら、本発明の雨よけ用シートでは、保護層表面の水接触角を35～

65度の範囲に制御する。保護層表面の水接触角この様な範囲に制御するには、硬化ポリウレタンとケイ素酸化物系親水化剤との組合せが特に有効である。

【0017】なお、保護層には、上記の必須成分に加えて、耐候性、安定性、その他性能を向上させる目的で、紫外線吸収剤や安定剤、あるいはその他添加剤を加えることも可能である。

【0018】保護層の形成法は特に限定されないが、親水化剤、ポリオール、硬化剤等を含んでなる全成分を、溶剤に溶解または分散させて形成した塗布液を、塗布、乾燥する方法が良い。乾燥条件は比較的温和な方が良く、50～90℃の温度、3～60分の乾燥時間が好ましい。乾燥条件が温和で無く、急乾条件で塗膜化された場合、水接触角が65度を超えてしまうおそれがある。

【0019】（親水化剤）親水化剤は、親水性汚染物質に対する耐汚染性を高める様に作用する化合物である。しかしながら、親水化剤は、保護層表面を不要に親水性（水接触角が35未満）にならない様にして使うべきである。たとえば、ケイ素酸化物系親水化剤と硬化ポリウレタンとを組合せることで、保護層表面が不要に親水性になるのを効果的に防止できる。

【0020】ケイ素酸化物系の親水化剤は、たとえば、オルガノシリケート化合物（オルガノシリケート、オルガノシリケート縮合物等）、酸化ケイ素ゾル等のケイ素酸化物含有化合物であり、保護層の水接触角を35～65度の範囲に制御できるものである。

【0021】また、ケイ素酸化物系の親水化剤以外の親水化剤、たとえば、金属酸化物系の親水化剤を使用しても良い。金属酸化物系親水化剤としては、たとえば、酸化アルミニウムゾル、酸化ジルコニウムゾル、酸化アンチモンゾル等の酸化物ゾルの少なくともいずれか1つを含有し、保護層の水接触角を35～65度の範囲に制御できる化合物であれば良い。この様な化合物として好適なものは、前掲の特開平9-302257号公報や特開平11-267585号公報に開示されているものが有用である。また、ケイ素酸化物系の親水化剤と金属酸化物系の親水化剤とを併用することもできる。

【0022】上記の様な親水化剤として特に好適なものは、オルガノシリケート化合物である。オルガノシリケート化合物は、上記の様な耐汚染性を効果的に高めることができるからである。オルガノシリケート化合物として好適には、シリカゾル等の無機酸化物ゾルの表面に担持されたシランカップリング剤（ケイ素酸化物系表面処理剤）等である。ゾルの平均粒子径は、通常100 nm 以下である。

【0023】親水化剤は、硬化ポリウレタン100質量部に対して、通常1～50質量部、好適には3～40質量部、特に好適には5～30質量部の範囲で含まれる。親水化剤の量が少なすぎると、保護層表面の水接触角が所定の範囲を超え、耐汚染性が低下するおそれがあり、

反対に量が多すぎると、保護層表面の水接触角が所定の範囲を下回り、耐汚染性が低下するおそれがある。

【0024】（硬化ポリウレタン）硬化ポリウレタンは前述のようにポリオールとイソシアネート硬化剤との反応により得られる。本明細書において、「ポリオール」という用語は、分子内に2以上の水酸基を有するポリマーまたはオリゴマーを意味する。ポリオールのOH当量は、通常200～100,000、好適には300～50,000である。なお、本明細書において、ポリオールの「OH（水酸基）当量」は、OH（水酸）基1個当たりのポリオールの分子量を意味する。また、イソシアネート硬化剤の「NCO（イソシアネート）当量」は、NCO（イソシアネート）基1個当たりのイソシアネート硬化剤の分子量を意味する。

【0025】本発明において好適に利用できるポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール等を挙げることができる。上記ポリオールの混合物を用いてもよい。

【0026】ポリエーテルポリオールとしては、たとえば、1,6-ヘキサジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、及びテトラメチレングリコール、カプロラクトンジオールからなる群から選ばれた1種または2種以上のジオールから形成されたポリエーテル単位を主鎖に含み、少なくとも主鎖両末端に水酸基を有するものが好ましい。また、上記ジオール化合物に加えて、1,1,1-トリメチロールプロパン、グリセリン等のトリオールを主鎖に組み込み、側鎖に水酸基を有する様にすることもできる。トリオールの使用は、硬化ポリオールを剛直化するので、使用量を制御する必要がある。

【0027】ポリエステルポリオールとしては、たとえば、①アジピン酸、ヘキサメチレンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸や、イソフタル酸、オルトフタル酸等の芳香族カルボン酸と、②前掲のジオールとから形成されたポリエステル単位を主鎖に含み、少なくとも主鎖両末端に水酸基を有するものが好ましい。また、上記ジオールに加えて、前記トリオールを主鎖に組み込み、側鎖に水酸基を有する様にすることもできる。トリオールの使用は、硬化ポリオールを剛直化するので、使用量を制御する必要がある。

【0028】アクリルポリオールは、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、及びエチレングリコールメタクリル酸ジエステルからなる群から選ばれた1種または2種以上の非水酸基（メタ）アクリル酸エステルと、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、または／及びエチレングリコールメタクリル酸モノエステルからなる水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとから形成されたアクリル系共重合体である。また、アクリル系共重合体の合成において、上記

（メタ）アクリル酸エステルといっしょに、スチレンや（メタ）アクリル酸等の共重合性モノマーを併用しても良い。

【0029】これらのポリオールは、イソシアネート硬化剤で硬化（架橋）して使用されるので、それ自体の物性は特に限定されない。好ましくは、ポリオールのゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）測定による、数平均分子量（スチレン換算）は、通常1,000～5,000、重量平均分子量（スチレン換算）は、9,000～80,000である。また、硬化後のポリオールのガラス転移点は、通常40～70℃、好ましくは45～60℃である。ポリオールは、硬化ポリウレタンに可撓性を付与するために、線状高分子でOH基が両末端になるものが好適である。OH基の数が多くなると、架橋反応が多くなり、好ましくない。

【0030】本発明において好適に利用できるイソシアネート硬化剤のNCO（イソシアネート）当量は、通常100～2,000、好適には150～1,000、特に好適には250～700の範囲である。この様な硬化剤としては、イソホロンジイソシアネート、TDI（トリレンジイソシアネート）、MDI（ジフェニルメタンジイソシアネート）、または、水添MDI、1,6-ヘキサジオールジイソシアネートからなる群から選ばれた1種または2種以上のジイソシアネートを含む出発原料から合成されたものが使用できる。たとえば、（A）前掲のトリオール（1,1,1-トリメチロールプロパン等）と、上記ジイソシアネートとをウレタン化反応させて得た化合物、または（B）上記ジイソシアネートどうしを反応させて得た、ビウレット構造またはイソシアヌレート構造を有する化合物などが利用できる。

【0031】また、NCO当量を調節するために、上記化合物と、ポリカプロラクトンジオール等のジオールとを反応させて得た硬化剤も使用できる。

【0032】ポリオールと硬化剤との含有比率は、通常、ポリオール40～95質量部と、これに対応して硬化剤5～60質量部、好適には、ポリオール30～90質量部と、これに対応して硬化剤10～70質量部である。

【0033】前述の様に保護層は硬化ポリウレタンを必須成分として含むが、本発明の効果を損なわない限り、非フッ素系ポリマーと硬化ポリウレタンと組合せることもできる。非フッ素系ポリマーとしては、アクリル系、ポリオレフィン系、ポリエステル系、シリコン系のポリマーが使用できる。好適にはアクリル系ポリマーである。

【0034】（シート状基材）本発明において使用されるシート状基材は、通常の自動車用保護カバーやテント用シートにおいて使用されるものが使用できる。たとえば、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等を含むシ

ートが好適である。樹脂中には顔料等の着色剤や、耐候性を向上させるための紫外線吸収剤、熱安定剤、柔軟性を付与するための可塑剤、などを添加することができる。

【0035】なお、基材の厚さは、可撓性を維持できる限り特に限定されないが、通常30～1,000 μ m、通常50～700 μ mの範囲である。

【0036】

【実施例】（実施例）まず、以下の配合に従って、保護層用の塗布液を作成した。

I 日本油脂（株）製の親水性塗料：

（商標）ベルクリーンクリアNo. 5000＝80質量%

II 日本油脂（株）製の硬化剤塗料

（商標）ベルクリーンクリア硬化剤＝20質量%

【0037】なお、上記親水化塗料は、オルガノシリケート化合物系親水化剤（シカゾル表面に担持されたシランカップリング剤）と、アクリルポリオールとを含有する、不揮発分46質量%の塗料であった。また、上記硬化剤は、イソシアネート化合物を不揮発分として65質量%含有する液体であった。アクリルポリオールは数平均分子量6.5 $\times 10^3$ 、重量平均分子量4.9 $\times 10^4$ を有した。イソシアネート化合物のNCO含有量は14質量%（塗料ベース）を有した。なお、化学組成は脂肪族ポリイソシアネートであった。

【0038】上記を2つの材料を均一になるまで混合して塗布液を形成した後、上記塗布液を、可塑化塩化ビニル樹脂からなるシート状基材の表面に、乾燥して3 μ mになるように塗布し、保護層を形成し、本例の雨よけ用

シートを得た。なお、保護層の乾燥条件は、65℃で10分であった。

【0039】本例の保護層の水接触角は、60度であった。なお、水接触角は、シート状基材の保護層表面に水滴を滴下し、協和界面科学社製の接触角計「品番：CA-Z型」を使用してマニュアル記載の手順に従い、保護層表面と水との接触角を測定した。なお、使用した水は、イオン交換水を蒸留して得た精製水であった。また、水接触角は初期値、すなわち、未使用のシート状基材について測定された値であった。

【0040】また、本例の雨よけ用シートと、保護層を設けない上記シート基材とを屋外に放置し、4ヶ月経過後の汚染状況を目視で観察し、耐汚染性を評価した。対象サンプルとして屋内に保存しておいたシート状基材を用い、それと比較して、ほとんど汚れが観察できない場合を「良好（Good）」、汚れが目だって観察された場合を「不良（NG）」とした。本例の雨よけ用シートの耐汚染性は「良好（Good）」と判定され、保護層を設けない場合の耐汚染性は「不良（NG）」と判定された。

【0041】一方、本例の雨よけ用シートは、保護層を設けない上記シート基材と比べて変りなく、曲げたり、折りたたんだりすることができた。また、自動車用保護カバーとして用い、乗用車をカバーする作業を行ったところ、保護層を設けない上記シート基材と比べて変りなく取り扱えた。さらに、本例の雨よけ用シートを、テント用シートとして用い、テントを張る作業を行ったところ、保護層を設けない上記シート基材と比べて変りなく取り扱えた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2E141 EE01 GG17

4F100 AA20B AA20H AK01B AK15
AK51B AT00J BA02 CA02B
CA30B CC00 EH46 EJ86
GB31 GB90 JA20B JB06B
JB12B JK13A JK17A JL06
YY00B